

DERWENT-ACC-NO: 2000-435809

DERWENT-WEEK: 200038

COPYRIGHT 2007 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Photosensitive material coating method involves adding
 specific additive to coating liquid in solution supply
 pipe before supplying it to coater which forms coating
 film on base

PATENT-ASSIGNEE: KONICA CORP[KONS]

PRIORITY-DATA: 1998JP-0332591 (November 24, 1998)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 2000153214 A	June 6, 2000	N/A	013	B05C 011/10

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP2000153214A	N/A	1998JP-0332591	November 24, 1998

INT-CL (IPC): B05C011/10, B05D001/26, B05D001/30, B05D001/34,
G03C001/00, G03C001/74

ABSTRACTED-PUB-NO: JP2000153214A

BASIC-ABSTRACT:

NOVELTY - A coating liquid is sent to a coater (18) from a supply pot (7) through solution supply pipes (15). An additive chosen from a viscosity regulator, matte agent, surfactant and hardener are supplied in the solution supply pipe. Some additives are mixed previously or supplied separately into the solution supply pipe.

DETAILED DESCRIPTION - The liquid from supply pot passes through two liquid supply paths. The liquid supply path (16) supplies the coating liquid to the multilayer coater which forms the lowest layer on the base. Additive is added to the liquid supply path (17) which supplies the coating liquid to the coater to form the contiguity layer. The coating liquid viscosity of the lowest layer when the shear rate is 10000(l/sec), is reduced by adding an additive and adjusted to η_B/η_A at least 2 where η_A is viscosity of contiguity layer and η_B is viscosity of lowest layer. The dynamic surface tension value of coating liquid of lowest layer is made below 40 mNs/m by adding the additive. The additive is a solvent which contains polyhydric alcohol. When the central line surface roughness (Ra) of the surface of the base is 0.2 μm or more, the rate of flow (QB) of the coating liquid of lowest layer is less than the flow rate (QA) of coating liquid of the contiguity layer and it is set to $QB/QA-2$. An INDEPENDENT CLAIM is also included for the coating apparatus which has a liquid feed hopper connected to the liquid supply pot. The solution supply pipe from liquid supply pot is branched into the two liquid supply paths. The multilayer coater is a curtain coater.

USE - For liquid coating of photographic or magnetic materials onto a support.

ADVANTAGE - Since the additive is added to the liquid supply path before

supplying it to the coater, uniform dispersion of additive is enabled. The foaming of the coating liquid is prevented. Highly viscous coating liquid is coated at high-speed efficiently. Manufacturing cost is less.

DESCRIPTION OF DRAWING(S) - The figure shows the coating liquid manufacturing apparatus.

supply pot 7

Solution supply pipes 15

Liquid supply path 16

Coater 18

CHOSEN-DRAWING: Dwg.7/9

TITLE-TERMS: PHOTSENSITISER MATERIAL COATING METHOD ADD SPECIFIC ADDITIVE
COATING LIQUID SOLUTION SUPPLY PIPE SUPPLY COATING FORM COATING
FILM BASE

DERWENT-CLASS: G06 P42 P83 T03 V02

CPI-CODES: G06-E04; G06-H14; G06-H16; G06-H19;

EPI-CODES: T03-A02A1; T03-A02D1; V02-H02;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C2000-132599

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N2000-325822

PAT-NO: JP02000153214A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2000153214 A

TITLE: COATING LIQUID PRODUCING DEVICE AND COATING METHOD

PUBN-DATE: June 6, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
TOBARI, JUNICHI	N/A
YAMAMOTO, YUICHI	N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
KONICA CORP	N/A

APPL-NO: JP10332591

APPL-DATE: November 24, 1998

INT-CL (IPC): B05C011/10, B05D001/26, B05D001/30, B05D001/34, G03C001/00
, G03C001/74

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an efficient coating method having excellent performance and reduced in production cost in a coating liquid producing device or the coating method for providing plural coating layers and to provide a coating liquid adjusting method capable of uniformly dispersing an additive and suppressing the foaming of the coating liquid in a high viscosity coating liquid capable of a high speed coating.

SOLUTION: 1) At least one additive selected from among a viscosity modifier, a matting agent and a surfactant is added to the coating liquid by supplying it into a liquid speed pipe. 2) Plural coating liquid supply passages 16, 17 for supplying the coating liquid to the coating device 18 from a coating liquid supply kettle 7 is arranged. 3) At least the 1st passage 17 between two coating liquid supply passages 16, 17 is for supplying the coating liquid to be a lowermost layer on a supporting body to be coated and the 2nd passage 16 is for supplying the coating liquid to be an adjacent layer to the lowermost layer and the additive is supplied in the 1st passage 17 to be added.

COPYRIGHT: (C)2000,JPO

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The method of application characterized by adding to said coating liquid by supplying at least one additive chosen from a viscosity controlling agent, a mat agent, and a surfactant into said liquid-sending tubing in the method of application which sends and applies coating liquid to a coater through liquid-sending tubing from a coating liquid supply iron pot.

[Claim 2] The method of application according to claim 1 which supplies a hardening agent further into said liquid-sending tubing, and is characterized by adding.

[Claim 3] The method of application according to claim 1 characterized by mixing two or more additives beforehand and supplying into liquid-sending tubing of said coating liquid.

[Claim 4] The method of application according to claim 1 characterized by supplying two or more additives separately into liquid-sending tubing of said coating liquid, respectively.

[Claim 5] The spreading manufacturing installation characterized by the coating liquid supply iron pot, the coater, and having a coating liquid supply path for supplying coating liquid to said coater from said coating liquid supply iron pot, and there being two or more said coating liquid supply paths.

[Claim 6] The spreading manufacturing installation according to claim 5 to which said two or more coating liquid supply paths are characterized by being connected with two or more coaters.

[Claim 7] Said two or more coating liquid supply paths are spreading manufacturing installations according to claim 5 or 6 characterized by branching in two or more liquid-sending tubing from one liquid-sending tubing which comes out of said coating liquid supply iron pot.

[Claim 8] The spreading manufacturing installation according to claim 5 or 6 characterized by attaching two or more coating liquid feed hoppers to said coating liquid supply iron pot, and being connected with two or more liquid-sending tubing.

[Claim 9] The method of application characterized by applying a paint film to claim 5 thru/or at least 1 term of 8 using the spreading manufacturing installation of a publication.

[Claim 10] The method of application according to claim 9 characterized by supplying said additive which is not contained to said coating liquid supply path, and adding as the coating liquid which does not contain at least one additive chosen from a hardening agent, a viscosity controlling agent, a mat agent, and a surfactant is stored in said coating liquid supply iron pot and coating liquid is sent out to it by said coating liquid supply path from said coating liquid supply iron pot.

[Claim 11] In the approach of passing along at least two coating liquid supply paths from a coating liquid supply iron pot, supplying the coating liquid of two or more layers to a coincidence multistory coater, and applying on a base material It is the method of application characterized by for the 1st path of said at least two coating liquid supply paths supplying the coating liquid which serves as the lowest layer on a base material in the first half, and for the 2nd path supplying the coating liquid used as the adjacent layer of said lowest layer, supplying an additive in said 1st path, and adding.

[Claim 12] The method of application according to claim 11 characterized by reducing the coating liquid viscosity of said lowest layer at the time of a shear rate 10000 (1/sec) by addition of said additive.

[Claim 13] The method of application according to claim 12 characterized by adjusting the viscosity at

the time of the shear rate 10000 (1/sec) of the coating liquid of the lowest layer which added said additive to $\eta_B/\eta_A \geq 2$ when viscosity at the time of the shear rate 10000 (1/sec) of the coating liquid of the adjacent layer of η_A and said lowest layer is set to η_B .

[Claim 14] The method of application given in claim 11 which makes the dynamic-surface-tension value of the coating liquid of the lowest layer 40 or less mN/m, and is characterized by said multistage coater being a curtain coater by adding said additive thru/or any 1 term of 13.

[Claim 15] The method of application given in claim 12 characterized by said additive being the solvent of coating liquid thru/or any 1 term of 14:

[Claim 16] The method of application according to claim 15 characterized by said solvent containing polyhydric alcohol.

[Claim 17] The method of application given in claim 12 to which the coating liquid flow rate of said lowest layer is characterized by being fewer than the coating liquid flow rate of the adjacent layer of said lowest layer when the center line surface roughness (R_a) of the front face where said base material is applied is 0.2 micrometers or more thru/or any 1 term of 16.

[Claim 18] The method of application according to claim 17 characterized by being set to $Q_B/Q_A \geq 2$ when the amount style of the coating liquid of the adjacent layer of Q_A and said lowest layer is set to Q_B for the coating liquid flow rate of said lowest layer.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the spreading manufacturing installation and the method of application which have the description in the device which adds an additive in the supply path at the time of supplying coating liquid to a coater from a coating liquid supply iron pot, or a supply path (in-line addition) in detail about a manufacturing installation and the method of application.

[0002]

[Description of the Prior Art] In the product which applies and dries and manufactures the paint film which consists of two or more layers on a base material, only the number of layers produces the coating liquid which mixed various materials, and it applies by sending these coating liquid from a respectively different coating liquid supply iron pot to the coating liquid feed hopper of a coater. The paint film represented by especially photosensitive material tends to make the number of layers of coating liquid increase with advanced features of a product in recent years. However, this layer to which it was made to increase is a coating liquid layer which was the same and alike in many cases. It is the same, or two or more of these similar coating liquid is produced separately, and the problem of the variation in the presentation of the coating liquid which not only the problem on a manufacturing cost but is the same as for storing in a separate coating liquid supply iron pot, or was alike also becomes easy to arise.

[0003] On the other hand, applying a paint film at high speed and drying is called for from a viewpoint of the improvement in productive efficiency. If a base material tends to be conveyed at high speed, and it is going to apply and dry on it, and it is the same production line, the drying time of a paint film must be shortened inevitably. Although it is necessary to condense coating liquid for the unloading of this desiccation Rhine, if coating liquid is condensed and viscosity is made high, it turns out that the problem that the maximum velocity which can be applied will become small on the contrary is produced. Only in order to solve this and to raise a spreading rate in JP,59-100435,A or Patent Publication Heisei No. 503753 [six to], the technique of preparing the coating liquid layer of hypoviscosity as the lowest layer which touches a base material is indicated.

[0004] Thus, preparing independently a layer at least for a coating liquid layer required in order to fill the engine performance demanded improving the spreading engine performance in addition to a thing with many numbers must extend a coating liquid supply iron pot, and it is not desirable in respect of a manufacturing cost.

[0005] Moreover, when coating liquid is condensed and viscosity is raised for the above-mentioned high-speed spreading, in order to mix many materials and additives and to obtain uniform coating liquid, compared with the case where viscosity is low, it must stir more carefully. However, it turned out that coating liquid will foam to it if mixing by the coating liquid supply iron pot with a large capacity may not be able to be enough performed depending on a material and careful stirring is performed, and the problem that the degassing also takes time amount since the viscosity of coating liquid is still higher is also generated.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The account of a top, in the spreading manufacturing installation or the method of application which prepares two or more same or similar spreading layers which were described, it is efficient, the engine performance is also excellent, and, as for this invention, the method of application which does not require a manufacturing cost is offered. Moreover, in the hyperviscous coating liquid in which high-speed spreading is possible, uniform distribution of an additive is enabled and the coating liquid adjustment approach of having also suppressed foaming of coating liquid is offered.

[0007]

[Means for Solving the Problem] The above-mentioned technical problem was attained by the following configurations.

[0008] 1. The method of application characterized by adding to said coating liquid by supplying at least one additive chosen from viscosity controlling agent, mat agent, and surfactant into said liquid-sending tubing in the method of application which sends and applies coating liquid to coater through liquid-sending tubing from coating liquid supply iron pot.

[0009] 2. The method of application given in the above 1 which supplies hardening agent further into said liquid-sending tubing, and is characterized by adding.

[0010] 3. The method of application given in the above 1 characterized by mixing two or more additives beforehand and supplying into liquid-sending tubing of said coating liquid.

[0011] 4. The method of application given in the above 1 characterized by supplying two or more additives separately into liquid-sending tubing of said coating liquid, respectively.

[0012] 5. Spreading manufacturing installation characterized by coating liquid supply iron pot, coater, and having coating liquid supply path for supplying coating liquid to said coater from said coating liquid supply iron pot, and there being two or more said coating liquid supply paths.

[0013] 6. Spreading manufacturing installation given in the above 5 said two or more coating liquid supply paths of whose are characterized by being connected with two or more coaters.

[0014] 7. Said two or more coating liquid supply paths are spreading manufacturing installations given in the above 5 or 6 characterized by branching in two or more liquid-sending tubing from one liquid-sending tubing which comes out of said coating liquid supply iron pot.

[0015] 8. Spreading manufacturing installation given in the above 5 or 6 characterized by attaching two or more coating liquid feed hoppers to said coating liquid supply iron pot, and being connected with two or more liquid-sending tubing.

[0016] 9. The method of application characterized by applying paint film using spreading manufacturing installation of the above 5 thru/or at least one publication of eight.

[0017] 10. The method of application given in the above 9 characterized by supplying said additive which is not contained to said coating liquid supply path, and adding as the coating liquid which does not contain at least one additive chosen from a hardening agent, a viscosity controlling agent, a mat agent, and a surfactant is stored in said coating liquid supply iron pot and coating liquid is sent out to it by said coating liquid supply path from said coating liquid supply iron pot.

[0018] 11. In the Approach of Passing along at Least Two Coating Liquid Supply Paths from Coating Liquid Supply Iron Pot, Supplying Coating Liquid of Two or More Layers to Coincidence Multistory Coater, and Applying on Base Material It is the method of application characterized by for the 1st path of said at least two coating liquid supply paths supplying the coating liquid which serves as the lowest layer on a base material in the first half, and for the 2nd path supplying the coating liquid used as the adjacent layer of said lowest layer, supplying an additive in said 1st path, and adding.

[0019] 12. The method of application given in the above 11 characterized by reducing the coating liquid viscosity of said lowest layer at the time of a shear rate 10000 (1/sec) by addition of said additive.

[0020] 13. The method of application given in the above 12 characterized by adjusting the viscosity at the time of the shear rate 10000 (1/sec) of the coating liquid of the lowest layer which added said additive to $\eta_B/\eta_A \geq 2$ when viscosity at the time of the shear rate 10000 (1/sec) of the coating liquid of the adjacent layer of η_A and said lowest layer is set to η_B .

[0021] 14. The method of application of the above 11 which makes the dynamic-surface-tension value

of the coating liquid of the lowest layer 40 or less mN/m, and is characterized by said multistory coater being a curtain coater by adding said additive thru/or any one publication of 13.

[0022] 15. The method of application of the above 12 characterized by said additive being the solvent of coating liquid thru/or any one publication of 14.

[0023] 16. The method of application given in the above 15 characterized by said solvent containing polyhydric alcohol.

[0024] 17. The method of application of the above 12 to which the coating liquid flow rate of said lowest layer is characterized by being fewer than the coating liquid flow rate of the adjacent layer of said lowest layer when the center line surface roughness (Ra) of the front face where a base material is applied in the first half is 0.2 micrometers or more thru/or any one publication of 16.

[0025] 18. The method of application given in the above 17 characterized by being set to $QB/QA \geq 2$ when the amount style of the coating liquid of the adjacent layer of QA and said lowest layer is set to QB for the coating liquid flow rate of said lowest layer.

[0026] This invention is explained below at a detail.

[0027] The coating liquid supply iron pot of this invention is the container which is usually known well, and can adjust or store coating liquid. By this coating liquid supply iron pot, two or more materials and additives can be mixed, and coating liquid before putting in coating liquid or an additive can be adjusted and stored.

[0028] Although there will be especially no limit if the coating liquid supply path of this invention lets coating liquid pass from a coating liquid supply iron pot even to a coater (coating machine), it is desirable that it is tubing-like liquid-sending tubing.

[0029] liquid-sending tubing with which it was desirable with which that there were two or more coating liquid supply paths from one coating liquid supply iron pot, and it was connected in that case in this invention from one coating liquid feed hopper of a coating liquid supply iron pot -- on the way -- it came out, it could branch and you could be divided into two or more liquid-sending tubing, and two or more coating liquid feed hoppers could be prepared in the coating liquid supply iron pot, it could be resembled, respectively, and liquid-sending tubing may be connected. Each liquid-sending tubing may branch further. From a coating liquid supply iron pot, if the location where it branches in case liquid-sending tubing branches on the way is between coaters, it will not be cared about anywhere.

[0030] When two or more coating liquid supply paths are established from a coating liquid supply iron pot, coating liquid may be supplied to a respectively different coater, two or more coating liquid is supplied to one multistory coater, and it may be made to perform multistory spreading.

[0031] It is desirable for liquid-sending tubing etc. to supply an additive in the middle of a coating liquid supply path to coating liquid (in this case, mother liquor before adding an additive), and to add in this invention, (in-line addition is called hereafter). If it is from the coating liquid feed hopper of a coating liquid supply iron pot before the liquid intake of a coater in the middle of a coating liquid supply path, it is good anywhere. Though natural, in order to keep a coating liquid presentation constant, it is required to carry out by the liquid-sending tubing piping system by which the flow rate of coating liquid and the flow rate of an additive were controlled.

[0032] In this invention, an additive especially desirable although in-line addition is carried out is a viscosity controlling agent, a mat agent, or a surfactant. It is also desirable to carry out in-line addition of the hardening agent further in addition to in-line addition of these viscosity controlling agents, a mat agent, or a surfactant. ~~Although invention which carries out in-line addition of the additive is indicated about in-line addition in order to solve the problem on which the photograph engine performance deteriorates if the stagnation time amount of the silver halide emulsion coating liquid within a coating liquid supply iron pot becomes long in JP,51-34713,A~~ It is possible for it to be concretely unstated and to suppress foaming of coating liquid in three kinds of additives, a viscosity controlling agent, a mat agent, or a surfactant, especially about in-line addition of a viscosity controlling agent, a mat agent, or a surfactant, It was surprise that it became clear that the effectiveness of the improvement in dispersibility of coating liquid is remarkable for the first time this time.

[0033] After mixing two or more additives beforehand in such a case, liquid-sending tubing with which

coating liquid flows may be made to join, and two or more additives may be made to join liquid-sending tubing with which coating liquid flows separately, respectively in this invention, although it is also desirable to carry out in-line addition of two or more additives. After performing distributed mixing of two or more additives by additive adjustment iron pot another when mixing two or more additives beforehand, liquid-sending tubing with which coating liquid flows through liquid-sending tubing may be made to join, and two or more liquid-sending tubing with which each additive flows may be made to join, it may mix, and liquid-sending tubing with which coating liquid flows further may be made to join.

[0034] Although anywhere in a coating liquid supply path is sufficient as the location which performs in-line addition, it is desirable to carry out just before a coater. It is desirable to form stirring mixing equipment in the downstream of a point which performs in-line addition, and especially the static mixer generally well known as stirring mixing equipment is desirable.

[0035] Especially although especially a limit does not have the solution with which the coating liquid used for the method of application of this invention contains a silver halide photographic gelatin water solution (silver halide emulsion), a synthetic macromolecule solution, a magnetic coating, and a volatile solvent, that effectiveness is expectable has the desirable silver halide emulsion with which the class of additive performs many multilayer coincidence multistory spreading.

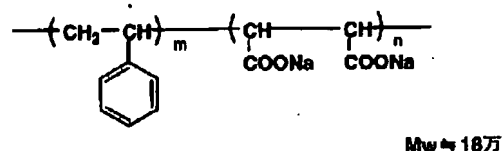
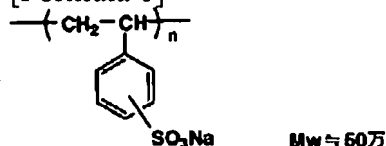
[0036] A silver halide emulsion, an additive, and its adjustment approach are indicated in detail by the research disclosure (Reserch Disclosure) No. 176, 17643, and the reference indicated or quoted by 22-31 pages (December, 1978).

[0037] When in-line addition is carried out in the method of application of this invention in the additive of a silver halide emulsion, as a desirable thing, it is a viscosity controlling agent, a mat agent, or a surfactant, and it is more desirable when in-line addition of a hardening agent is further used together.

[0038] Although a thing which is indicated by the above-mentioned research disclosure and which is usually known can be used as a viscosity controlling agent, they are as [especially desirable] follows.

[0039]

[Formula 1]

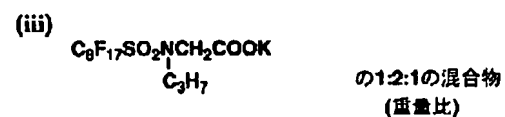
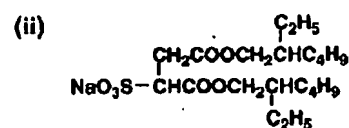
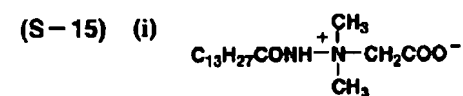
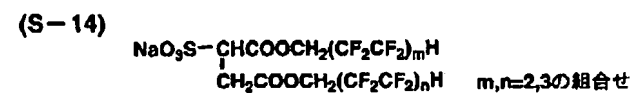
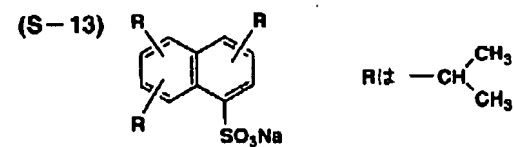
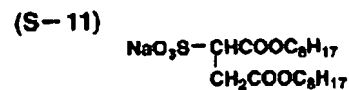
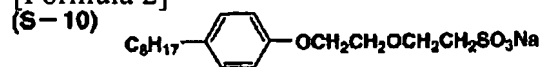


[0040] As a mat agent, although there is especially no limit, it can use the particle of inorganic compounds, such as organic compounds, such as a homopolymer of polymethylmethacrylate like a publication or a polymer of methyl methacrylate and a methacrylic acid, and starch, a silica, a titanium dioxide, strontium sulfate, and a barium sulfate, for U.S. Pat. No. 2,992,101, 2,701,245, 4,142,894, and 4,396,706. They are a silica and methyl methacrylate especially preferably. Especially as a grain size, it is desirable that it is 1-5 micrometers 0.6-10 micrometers.

[0041] What is usually known can be used as a surfactant. The example of representation of the surfactant used for this invention is shown below.

[0042] (S-1) Triisopropyl naphthalene sulfonic-acid sodium Sulfo succinic acid II (S-2) Sodium (2-ethylhexyl) Sulfo succinic acid II (S-3) Sodium (S-4) Turkey-red-oil (S-5) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3\text{Na}$ (S-6) $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{OSO}_3\text{Na}$ (S-7) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{CONHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (2, 2, 3, 3, 4, 4, 5, and 5-octafluoropentyl) (S-8) $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_3\text{Na}$ (S-9) $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{SO}_3\text{Na}$ [0043]

[Formula 2]



[0044]

[Formula 3]

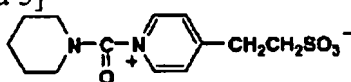
$$\begin{array}{c} (n)\text{C}_8\text{H}_{19} \\ (n)\text{C}_9\text{H}_{19} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4 \text{O}(\text{CH}_2\text{C}_2\text{O})_{12}\text{SO}_3\text{Na}$$
CCCCCCCCCCCCc1ccc(S(=O)(=O)[Na])cc1CC(C)(C)C1=C(C(C)C)C(C(C)C)=C(C(C)C)C1C(C)C
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_9\text{CH}_3 \\ | \\ \text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2 \\ | \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$$
$$\begin{array}{l} \text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9 \\ | \\ \text{CHCOOCH}_2\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_4\text{H}_9 \\ \text{SO}_3\text{Na} \end{array}$$
$$(n)C_4H_9OCH_2\overset{\overset{OH}{|}}{CH}CH_2N\begin{matrix} \diagup COCH_3 \\ \diagdown COCH_3 \end{matrix}$$
$$\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONH}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{H}$$
$$\text{C}_7\text{F}_{15}\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{13}\text{OH}$$
$$\begin{array}{c} (\text{CF}_3)_2\text{CF} \\ (\text{CF}_3)_2\text{CF} \end{array} \text{C}=\text{C} \begin{array}{c} \text{CF}_3 \\ \text{O} \end{array} \text{---} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{SO}_3\text{Na}$$
[illegible]
$$\text{NaO}_3\text{S}-\underset{\text{CH}_2\text{COOCH}_2(\text{CF}_2)_8\text{H}}{\text{CHCOOCH}_2(\text{CF}_2)_6\text{H}}$$

[0046] Although what is usually known can be used as a hardening agent for example, chromium salt (chromium alum, chromium acetate, etc.) and aldehydes (formaldehyde --) N-methylol compounds (a dimethylolurea --), such as glyoxal and glutaraldehyde Dioxane derivatives (2, 3-dihydroxy dioxane, etc.), such as methylol dimethylhydantoin, an activity vinyl compound (1, 3, and 5-thioria chestnut roil-hexahydro-s-triazine --) Bis(vinyl sulfonyl) methyl ether, N,N'-methylenebis - [beta-(vinyl sulfonyl) propione amide] etc., An activity halogenated compound (2, 4-dichloro-6-hydroxy-s-triazine, etc.), independent in mucohalogenic acid isoxazoles (mucochloric acid, phenoxy mucochloric acid, etc.), dialdehyde starch, 2-chloro-6-hydroxy thoriadinyli-ized gelatin, isocyanates, a carboxyl group activity hardening agent, etc. -- or it can combine and use. The following are desirable especially.

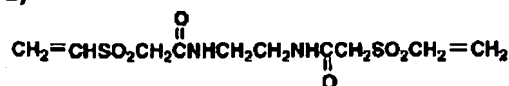
[0047]

[Formula 5]

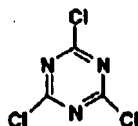
(H-1)



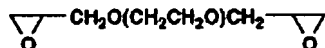
(H-2)



(H-3)



(H-4)



[0048] Another gestalt of this invention is adding an additive to the coating liquid which serves as the lowest layer which touches the base material which applies in the approach of passing along at least two coating liquid supply paths, and supplying and applying the coating liquid for two or more layer spreading to one coincidence multistory coater from one coating liquid supply iron pot. By adding said additive to the coating liquid of said lowest layer, it is desirable to make low coating liquid viscosity at the time of a shear rate 10000 (1/sec) compared with the layer which adjoins this lowest layer.

[0049] When coating liquid viscosity of the lowest layer is made low and coating liquid viscosity at the time of the shear rate 10000 (1/sec) of the layer which adjoins etaA and this lowest layer in the viscosity at the time of the shear rate 10000 (1/sec) of the coating liquid of the lowest layer is set to etaB, it is still more desirable to adjust an additive so that it may become eta B/eta A >= 2. On the other hand, since in curtain spreading the coating liquid viscosity of spreading layers other than the lowest layer will generate a heel phenomenon and it will become impossible to apply it if it is too low, its viscosity at the time of a shear rate 10000 (1/sec) is desirable in their being 20 or more mPa-sec.

[0050] In the method of application which adds an additive to the coating liquid which supplies a multistory coater through two coating liquid supply paths in this invention from one coating liquid supply iron pot, and serves as one lowest layer the middle, curtain spreading is desirable. When performing this curtain spreading, it is desirable to make low dynamic surface tension of the coating liquid of the lowest layer which touches the base material to apply by adding an additive. It is considering as 40 or less mN/m preferably.

[0051] Measurement of dynamic surface tension sigma is J.Fluid. It is possible by the approach given in Mech, (1981) vo.1.112, and pp 443-458.

[0052] Although there is especially no limit if dynamic surface tension is lowered or the additive which carries out in-line addition reduces viscosity to the lowest layer coating liquid, it is desirable that they are a surfactant and the solvent of coating liquid.

[0053] About a surfactant, it is the same as that of what was described as an additive preferably used for above-mentioned this invention.

[0054] It is desirable that it is the polyhydric alcohol which hydrogen bond with gelatin is advanced and promotes gelation of gelatin as a solvent of the coating liquid which uses gelatin like a silver halide emulsion as a binder when adding the solvent of coating liquid. Since the coating liquid of hypoviscosity has the brittle paint film immediately after spreading, it is for the fault which thickness nonuniformity generates according to a leveling phenomenon until a paint film lenticulates by spraying of air or gels to arise. As polyhydric alcohol, the following are typical.

[0055] (A-1) Erythritol (A-2) A sorbitol (A-3) A mannitol (A-4) 2, 3, 3, 4-tetramethyl - 2, 4-PENTA diol (A-5) 2, 2-dimethyl-1,3-propanediol (A-6) 2, the 2-dimethyl -1, 3-pentanediol (A-7) 2 and 2, 4-trimethyl -1, 3-pentanediol 2, 5-hexandiol (A-8) 2,5-dimethyl-2,5-hexane-diol (A-9) 1,6-hexanediol (A-10) 1, 8-octanediol (A-11) 1, 9-nonane diol (A-12) 1, 10-Deccan diol (A-13) 1 and 11-undecane diol (A-14) 1, 12-dodecane diol (A-15) 1, 13-tridecane diol (A-16) 1, 14-tetradecane diol (A-17) 1, 12-OKUTA decane diol (A-18) 1, 18-OKUTA decane diol (A-19) (A-20) Cis- - 2, the 5-dimethyl-3-hexene -2, 5-diol (A-21) transformer -2, the 5-dimethyl-3-hexene -2, 5-diol (A-22) 2-butine -1, 4-diol (A-23) 2,5-dimethyl-3-hexyne-2,5-diol 2, 4-hexa JIISO -1, 6-diol (A-24) 2, 6-OKUTAJIISO -1, 8-diol (A-25) (A-26) 2-methyl - 2, 3, 4-swine triol 2, 3, 4-hexane triol (A-27) (A-28) 2, 4-dimethyl - 2, 3, 4-pentanetriol (A-29) 2, 4-dimethyl - 2, 3, 4-hexane triol (A-30) pentane methyl glycerol (A-31) 2-methyl-2-oxymethyl-1,3-propanediol (A-32) 2-isopropyl-2-oxymethyl-1,3-propanediol 2 and 2 (A-33) - Dihydroxy methyl-1-butanol (A-34) L-TOREITTO (A-35) rac-TOREITTO (A-36) pentane erythritol 1, 2, 3, 4-pentane tetrol (A-37) 2, 3, 4, 5-hexane tetrol (A-38) (A-39) 2, 5-dimethyl - 2, 3, 4, 5-hexane tetrols (A-40) 1, 2, and 5, 6-hexane tetrols (A-41) 1, 3, and 4, 5-hexane tetrols 1 and 6 (A-42) -(erythro - 3 four)- Hexane tetrol (A-43) 3-hexene - 1, 2, 5, 6-tetrol (A-44) 3-hexyne - in 1, 2, 5, and the 6-tetrol (A-45) ribitol (A-46) D-arabitol (A-47) L-arabitol (A-48) rac-arabitol (A-49) xylitol (A-50) dulcitol lowest layer When the layer of viscosity lower than this lowest layer and the adjoining layer was prepared, the coating liquid of the coating liquid of this lowest layer, this lowest layer, and the adjoining layer should share the coating liquid supply iron pot. It is not necessary to establish two or more coating liquid supply paths from this coating liquid supply iron pot, to carry out in-line addition of the additive at the coating liquid supply path for the lowest layers, and to extend a coating liquid supply iron pot by supplying a multistory coater. Moreover, as for the coating liquid flow rate of this lowest layer, it is desirable to make it fewer than the coating liquid flow rate of the adjacent layer of this lowest layer. It is still more desirable, when the coating liquid flow rate of this lowest layer is adjusted so that it may be set to $QB/QA \geq 2$, when the coating liquid flow rate of the adjacent layer of QA (cc/cm-sec) and this lowest layer is set to QB (cc/cm-sec).

[0056] Especially a limit does not have the slide hopper coating machine by which the coater used for this invention is usually known, a curtain coating machine, an extrusion coating machine, etc. In the case of a multistory coating machine especially the curtain coating machine for multistory spreading, or a slide hopper mold bead coating machine, in one gestalt of this invention, the effectiveness of this invention can expect more.

[0057] Although coating liquid is applied on the base material using the coater, if a base material is usually used, it is good anything, and metals, such as triacetyl cellulose (TAC), polyethylene terephthalate (PET), polyethylenenaphthalate (PEN), aluminum, and iron, paper, etc. are mentioned. When center line surface roughness Ra on the front face of spreading of a base material (JISB0601) is 0.2 micrometers or more, especially the effectiveness of this invention is done so. When Ra is 0.2 micrometers or more, it is desirable that there are few coating liquid flow rates of the lowest layer in the first half than the coating liquid flow rate of the adjacent layer of the lowest layer.

[0058] A spreading rate is a bearer rate of a base material, and the effectiveness of this invention is demonstrated more in high-speed spreading of 100 - 800 m/min.

[0059]

[Embodiment of the Invention] Drawing 1 is the sectional view of the curtain coating machine for multistory spreading. Curtain spreading is performed to the base material 2 of the process in which the

conveyance direction is reversed with a backup roller 1. A base material 2 is conveyed by the conveyance means which is not illustrated. A backup roller 1 may not contact a base material 2, and may not contact. When it is the backup roller 1 which does not contact a base material 2, the air bag roll which blows off and supports fluids, such as air, without contacting a base material and directly can be used from the stoma of a large number prepared in the roller front face. The spreading means 3 is equipped with the slide side 4, the slit 5 which is the feed hopper of a coating liquid supply means, and the edge guide 6 at least. The feed hopper of a coating liquid supply means is the slit 5 prepared on the slide side 4, coating liquid is supplied to homogeneity in a width direction from this slit 5, and the thin film of coating liquid is formed by flowing down the slide side 4. This thin film flows down the slide side 4, spreads between the edge guides 6 of the pair prepared in the both ends of a slide side 4 lower-limit part, and is applied by flowing down and colliding with the base material conveyed. a slit 5 -- the need -- responding -- predetermined number ***** -- the laminating of the thin film-like coating liquid can be carried out by things being possible and making it flow down coating liquid from two or more slits 5.

[0060] Drawing 2 is a conceptual diagram for explaining the gestalt of the operation which supplies at least one additive chosen from a viscosity controlling agent, a mat agent, or a surfactant to the coating liquid supply path of this invention, and is added for it. Among drawing, seven are a coating liquid supply iron pot, and have equipped the stirring child 8 for stirring coating liquid. In the lower limit of the coating liquid supply iron pot 7, it has the coating liquid feed hopper 9, and is connected with the liquid-sending tubing 10. Coating liquid is sent in the direction of a coater from the coating liquid supply iron pot 7 through the liquid-sending tubing 10. In the middle of the liquid-sending tubing 10, it passes along the liquid-sending tubing 12, and is supplied and added by the liquid-sending tubing 10, and stirring mixing of the additive supplied from the additive feeder 11 is carried out by the static mixer 13 which is down-stream. Furthermore down-stream a flowmeter 14 is attached and a flow rate is controlled by the flow rate control means which is not illustrated. Although a static mixer and a flowmeter are not illustrated especially on the drawing explained below, to prepare in a required location suitably is more desirable. As for a static mixer, it is desirable to prepare in the lower stream of a river, which made coating liquid and an additive join. As for a flowmeter, it is desirable to prepare for every coating liquid, just before flowing into a coater in order to apply to homogeneity by preparing before liquid-sending tubing which sends coating liquid, and liquid-sending tubing which sends an additive join in order to keep the mixing ratio of coating liquid and an additive constant, or keeping constant the amount which sends in coating liquid to a coater.

[0061] Drawing 3 is a conceptual diagram showing one gestalt in the case of supplying two or more additives of this invention to a coating liquid supply path, and adding. The additive sent out from the additive feeder 11 and 11' passes along the liquid-sending tubing 12 by the condition of having been mixed beforehand, will join the liquid-sending tubing 10 and will be added.

[0062] Drawing 4 is a conceptual diagram showing another gestalt in the case of supplying two or more additives of this invention to a coating liquid supply path, and adding. From the additive feeder 11 and 11', the liquid-sending tubing 12 and 12' are connected, respectively, and the liquid-sending tubing 10 is joined separately.

[0063] Drawing 5 is a conceptual diagram showing another gestalt in the case of supplying two or more additives of this invention to a coating liquid supply path, and adding. From the coating liquid supply iron pot 7, one liquid-sending tubing 15 is connected and it branches in two liquid-sending tubing 16 and 17 on the way.

[0064] Drawing 6 is a conceptual diagram showing another gestalt in case there are two or more coating liquid supply paths from the coating liquid supply iron pot of this invention. Two liquid-sending tubing 16 and 17 is types connected to the direct coating liquid supply iron pot 7.

[0065] Although it expressed in drawing 5 and 6 only when the number of coating liquid supply paths was two, naturally you may be two or more coating liquid supply paths. It is having the coating liquid supply path of 2-4 preferably. Two or more of these coating liquid supply paths may lead to one multistory coater, and may lead to two or more coaters. For example, it not only can reduce the number

of coating liquid supply iron pots, but in the silver halide photosensitive material for X-rays which forms the same spreading layer as both sides of a base material, the effectiveness which maintains a double-sided coating liquid presentation at homogeneity is acquired by using this gestalt.

[0066] As for drawing 7, at least two coating liquid supply paths have come out from one coating liquid supply iron pot of this invention, and among those, one coating liquid supply path is a conceptual diagram showing the gestalt which adds an additive to the coating liquid of the lowest layer, when another coating liquid supply path supplies the coating liquid of the adjacent layer of the lowest layer for the coating liquid of the lowest layer to through and a multistory coater. From the coating liquid supply iron pot 7, coating liquid is sent out through the liquid-sending tubing 15. The liquid-sending tubing 15 branched on the way in the liquid-sending tubing 16 (coating liquid for adjacent layers of the lowest layer), and 17 (coating liquid for the lowest layers), and is connected with the multistory coater 18. The middle, the liquid-sending tubing 15 is piped so that an additive may be added through the liquid-sending tubing 12 from the additive supply means 11. This additive has what lowers the viscosity of coating liquid, the desirable polyhydric alcohol which gelation is promoted [polyhydric alcohol] by the case where a paint film is gelatin when concentration is low, and stabilizes a paint film.

[0067] Drawing 8 is a conceptual diagram showing the gestalt which at least two coating liquid supply paths have come out from one coating liquid supply iron pot of this invention, and has led to the respectively different coater. Coating liquid is sent out through the liquid-sending tubing 15 from the coating liquid supply iron pot 7. The liquid-sending tubing 15 branched in the liquid-sending tubing 16 and 17 on the way, and is connected with the respectively different coater 19 and 19'. It is piped so that the additive supplied through the liquid-sending tubing 12 on the way from the additive supply means 11 may be added by the liquid-sending tubing 17.

[0068] Drawing 9 is the principal part of a slide hopper mold bead coater, and the spreading system schematic having shown the decompression chamber in the cross section. Among drawing, it is a backup roller, it connects with the proper power system containing driving sources, such as a motor, and 20 rotate in the direction of an arrow head, and they function so that they may keep the travel speed of a base material 21 good [precision].

[0069] Although it has the configuration which can perform multistory spreading in the gestalt of drawing 9, this multistory number can be determined suitably. 23 (for the upper layers) and 24 (for lower layers) show the bead by which the trailer (lip section) of the slit which is the supply way of coating liquid in which liquid-sending tubing of the coating liquid for sending out coating liquid and 25 were prepared just before the slide side (with no reference designator), and said slide side where 26 approaches said base material 21, and 27 are formed in a coating liquid layer, and 28 is formed in said lip section. This seed configuration is a place known well. 22 is a decompression chamber which functions that the configuration of said bead should be stabilized. Said decompression chamber does not need to be especially one-like.

[0070]

[Example] Although an example is hung up over below, this invention is not limited to this.

[0071] (Example 1) Two coating liquid supply iron pots adjusted the following upper coating liquid and lower layer coating liquid, respectively, and spreading No.1 of a comparison was performed on the following conditions using the slide hopper mold bead coater of drawing 9. From each coating liquid supply iron pot, one liquid-sending tubing has come out and it connected with the coating liquid feed hopper for the upper layers of a coater, and the coating liquid feed hopper for lower layers, respectively.

[0072] Lower-layer coating liquid: It is a predetermined additive and a silver halide emulsion containing gelatin, and in 35 degrees C, it has the viscosity of 20cp, and wet thickness is 40 micrometers.

[0073] The surface-tension 60 dyn/cm upper coating liquid: It is a solution containing the predetermined additive containing a mat agent, gelatin, and a surfactant, and in 35 degrees C, it has the viscosity of 10cp, and wet thickness is 20 micrometers.

[0074] Surface-tension 30 dyn/cm base material : Under-coating finishing polyethylene terephthalate film.

[0075] Whenever [reduced pressure] : 20mmAq bead gap: 100-micrometer spreading rate : The

number of the spot failures by the mat agent floc of the sample applied in the way of the 120 m/min above generated in per two 30m was 12.

[0076] Next, when spreading No.2 of this invention were performed like spreading No.1 except having changed only the upper coating liquid supply line into what was shown in drawing 2, and having made addition only the mat agent in the upper coating liquid from the additive feeder 11, the spot failure per two was zero 30m of spreading samples. Mat agent in-line addition of the coating liquid for the upper layers shows that dispersibility improved notably.

[0077] (Example 2) Two coating liquid supply lines of drawing 2 were prepared, and it flowed down the upper coating liquid and lower layer coating liquid excluding the surfactant from two coating liquid supply iron pots, respectively, and from two additive feeders 11, the surfactant was supplied and spreading No.3 were performed to the upper coating liquid and each lower layer coating liquid like spreading No.1 except carrying out in-line addition.

[0078] In spreading No.3, it was zero to the **** failure per two having been 4 30m of spreading samples in spreading No.1. It turns out that foaming of coating liquid was suppressed by in-line addition of a surfactant, and **** failure has improved.

[0079] (Example 3) It replaced with activator in-line addition of spreading No.3, and spreading No.4 were similarly performed except supplying a viscosity controlling agent from each additive feeder 11.

[0080] To having been bad to extent known clearly, by spreading No.4, there is almost no spreading nonuniformity and the product of sufficient quality was able to be obtained spreading No.1, so that the spreading nonuniformity by the viscosity maldistribution per two spoiled product quality 30m of spreading samples. The in-line addition to the coating liquid of a viscosity controlling agent shows that uniform distribution was attained.

[0081] (Example 4)

<Condition **> It applied on condition that the following table 1 using the bead coater of the slide type shown in the multistory curtain coater and drawing 9 of the slide type shown in drawing 1. By adding a viscosity controlling agent, coating liquid changed the shear viscosity of coating liquid, respectively, as shown in the following table 2. In addition, the 1st spreading layer is the lowest layer which touches a base material, and the number of the slits which supply coating liquid was made to fluctuate according to a spreading number of layers. Other spreading conditions are as follows.

[0082]

[Table 1]

	スライトビード塗布	カーテン塗布
塗布速度 (支持体搬送方向)	180m/min	400m/min
支持体 (Ra)	ポリイソブレンテレフタレート フィルム(0.06 μ m)	ポリイソブレン被覆紙 (0.15 μ m)
カーテン高さ	—	10cm

[0083]

[Table 2]

	流量 (cc/cm.sec)				インター 濃度(%)	塗布液粘度 (mPa.sec) せん断速度 10000sec-1
	スライトビード 塗布	カーテン塗布				
第1層塗布液	0.4	0.9	青感光性層	スリット1	12	32
第2層塗布液	0.2	0.4	中間層	スリット2	12	32
第3層塗布液	0.3	0.7	緑感光性層	スリット3	15	75
第4層塗布液	0.3	0.7	中間層	スリット4	13	45
第5層塗布液	0.4	0.8	赤感光性層	スリット5	12	32
第6層塗布液	0.1	0.2	中間層	スリット6	13	45
第7層塗布液	0.1	0.3	保護層	スリット7	8	10
平均粘度	—	—	—	—	—	41

[0084] With the conditions of Table 2, the amount of [of the coating liquid called a bead as it is slide bead spreading] base material wetted part was not able to destroy, and it was not able to apply. Moreover, in the curtain method of application, in the wetted part with the edge guide of a curtain curtain, were able to generate the heel phenomenon accompanied by air company, and it was not able to be applied.

[0085] <Condition **> The 1st coating liquid was branched to two, warm water was added to one side, it is in the middle of liquid sending from a coating liquid adjustment iron pot to coater, and the rest applied like the above-mentioned condition ** on the base material, having used the 2-7th layer of comparison 1 as the 3-8th layer making it become the layer [1st] lowest layer, and having used another coating liquid as the 2nd layer.

[0086]

[Table 3]

	流量 (cc/cm.sec)				ハインダー 濃度(%)	塗布液粘度 (mPa.sec) せん断速度 10000sec-1
	スリット1 塗布	カーテン塗布				
第1層塗布液	0.2	0.4	青感光性層	スリット1	3	3
第2層塗布液	0.4	0.8	青感光性層	スリット2	12	32
第3層塗布液	0.2	0.4	中間層	スリット3	12	32
第4層塗布液	0.3	0.7	緑感光性層	スリット4	15	75
第5層塗布液	0.3	0.7	中間層	スリット5	13	45
第6層塗布液	0.4	0.8	赤感光性層	スリット6	12	32
第7層塗布液	0.1	0.2	中間層	スリット7	13	45
第8層塗布液	0.1	0.3	保護層	スリット8	8	10
平均粘度	-	-	-	-	-	38

[0087] On condition that Table 3, spreading of slide bead spreading and the curtain method of application was attained, and the quality which can be satisfied as a product without generating of spreading failure was acquired.

[0088] Moreover, when applied by changing similarly viscosity η_A at the time of shear-rate 10000sec-1 of the 1st layer coating liquid, and viscosity η_B at the time of shear-rate 10000sec-1 of the 2nd layer coating liquid as shown in the following table 4, it turned out that spreading nature improves especially in $\eta_B/\eta_A \geq 2$.

[0089]

[Table 4]

第1層粘度 (せん断速度 10000sec ⁻¹)	η_B/η_A	最大塗布速度 (m/min)	速度増加率
32mPa.sec	-	170	-
25	1.3	180	106%
20	1.6	200	118%
15	2.1	290	171%
3	10.7	440	260%

[0090] <condition **> -- the layer of a gelatin water solution was prepared 3% (condition ** -- it may be the 1st layer), and curtain spreading was performed for the 1-7th layer of condition ** on condition that Table 5 as the 2-8th layer of condition ** so that it might become the lowest layer under the 1st layer of condition **.

[0091]

[Table 5]

	流量 (cc/cm.sec)			ハインター - 濃度 (%)	塗布液粘度 (mPa.sec) せん断速度 10000sec-1
第1層塗布液	0.4	セラミック水溶液	スリット1	3	3
第2層塗布液	0.9	青感光性層	スリット2	12	32
第3層塗布液	0.4	中間層	スリット3	13	32
第4層塗布液	0.7	緑感光性層	スリット4	15	75
第5層塗布液	0.7	中間層	スリット5	13	45
第6層塗布液	0.8	赤感光性層	スリット6	12	32
第7層塗布液	0.2	中間層	スリット7	13	45
第8層塗布液	0.3	保護層	スリット8	8	10
平均粘度	-	-	-	-	38

[0092] Although it was possible, since the spreading nonuniformity conjectured that between the 1st layer and the 2nd layer was in disorder was checked, spreading was not able to be used as a product. Even if it merely prepares a layer with viscosity lower than an adjacent layer in the lowest layer, in being not the coating liquid that branched from one coating liquid supply iron pot but coating liquid with which presentations differ, it turns out that spreading nonuniformity is made.

[0093] <Condition **> In condition **, the coating liquid flow rate was changed as shown in Table 6 (the 1st layer flow rate > 2nd layer flow rate), and when the surface roughness of a base material replaced with large (Ra=0.3micrometer) polyethylene covering paper and performed curtain spreading similarly, the spreading nonuniformity of the fine pitch expected to be a thickness nonuniformity reason was checked. Although it was success barely as product quality, it was close to the borderline.

[0094]

[Table 6]

	流量 (cc/cm.sec)			ハインター - 濃度 (%)	塗布液粘度 (mPa.sec) せん断速度 10000sec-1
第1層塗布液	0.8	青感光性層	スリット1	3	3
第2層塗布液	0.7	青感光性層	スリット2	12	32
第3層塗布液	0.4	中間層	スリット3	13	32
第4層塗布液	0.7	緑感光性層	スリット4	15	75
第5層塗布液	0.7	中間層	スリット5	13	45
第6層塗布液	0.8	赤感光性層	スリット6	12	32
第7層塗布液	0.2	中間層	スリット7	13	45
第8層塗布液	0.3	保護層	スリット8	8	10
平均粘度	-	-	-	-	38

[0095] <Condition **> The surface roughness of a base material considered as what has Ra=0.3micrometer large surface roughness like condition **, and when the spreading flow rate was returned to condition ** and performed curtain (1st layer flow rate < 2nd layer flow rate) spreading, it was able to be applied satisfactory at all. This shows that it is desirable to make the coating liquid flow rate QA of the 1st layer fewer than the coating liquid flow rate QB of the 2nd layer, when the surface roughness Ra of a base material is 0.2 micrometers. It turned out that spreading nature furthermore improves especially in the case of QB/QA>=2.

[0096] <Condition **> The erythritol which is gelatin and polyhydric alcohol which advances hydrogen bond as an additive was added to the 1st layer so that it might become 10wt(s)% of a charge of gelatin, and curtain spreading was performed like condition ** except it.

[0097] Generating [of thickness nonuniformity] became still feebleer from condition **, and product quality improved. That is, the product article progression in quality was also able to be attained, raising

spreading nature.

[0098] Not only erythritol but the polyhydric alcohol to add is good anything, if hydrogen bond with gelatin is promoted. Moreover, it changes [the paint film engine performance] that the amount of polyhydric alcohol is 5 - 30wt% to the amount of gelatin of coating liquid and is desirable.

[0099] <Condition **> Except that it was made for the dynamic surface tension of the 1st layer to serve as the following table 7, curtain spreading was performed like condition **. In addition, the dynamic surface tension of the 2nd layer was 50 mN/m. That better spreading can be performed turned out that the dynamic surface tension of the 1st layer was 40 or less mN/m.

[0100]

[Table 7]

第1 動的表面張力値 (mN/m)	結 果
50	現像品にわずかにムラが発生
40	カーテン膜形成及び塗布良好
30	カーテン膜形成及び塗布良好

[0101] In order to adjust dynamic surface tension, it is effective to add a surfactant to coating liquid, but if it adds in large quantities, roller contamination of an auto-processor may be caused in the case of a development. Therefore, when lessening the coating liquid flow rate of the 1st layer compared with other layers and adding the surfactant only to the 1st layer, securing, physical properties (dynamic surface tension) desirable to spreading do not have the problem of the roller contamination at the time of development, and it turned out that they are desirable.

[0102]

[Effect of the Invention] In the spreading manufacturing installation or the method of application which prepares two or more same or similar spreading layers, it is efficient, the engine performance is also excellent, and the method of application which does not require a manufacturing cost is offered. Moreover, in the hyperviscous coating liquid in which high-speed spreading is possible, uniform distribution of an additive was enabled and the coating liquid adjustment approach of having also suppressed foaming of coating liquid was able to be offered.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2000-153214
(P2000-153214A)

(43) 公開日 平成12年6月6日 (2000.6.6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード [*] (参考)
B 0 5 C 11/10		B 0 5 C 11/10	2 H 0 2 3
B 0 5 D 1/26		B 0 5 D 1/26	Z 4 D 0 7 5
	1/30		4 F 0 4 2
	1/34		
G 0 3 C 1/00		G 0 3 C 1/00	K

審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 13 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平10-332591

(22) 出願日 平成10年11月24日 (1998.11.24)

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 戸張 純一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 山本 裕一

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

Fターム (参考) 2H023 CD00 CD05 CD08 EA00 EA04

FA12

4D075 AC14 BB63X BB68X CA48

DC27 EC07

4F042 AA22 BA15 CB27

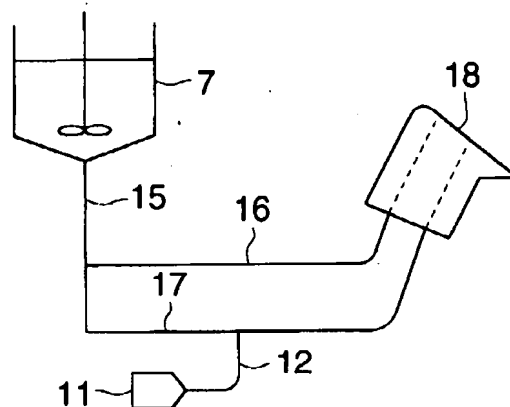
(54) 【発明の名称】 塗布製造装置および塗布方法

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 塗布層を複数設ける塗布製造装置または塗布方法において、効率的で性能も優れ、製造コストがかからない塗布方法を提供する。また、高速塗布可能な高粘度塗布液において、添加剤の均一な分散を可能とし、塗布液の発泡も抑えた塗布液調整方法を提供する。

【解決手段】 1) 粘度調整剤、マット剤および界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1つの添加剤を、送液管中に供給することにより塗布液に対して添加する。

2) 塗布液供給釜7から塗布装置18に塗布液を供給するための塗布液供給経路を有し、塗布液供給経路が複数16、17ある。3) 少なくとも2つの塗布液供給経路のうちの第1の経路17は被塗布支持体上で最下層となる塗布液を供給し、第2の経路16は最下層の隣接層となる塗布液を供給し、第1の経路17中で添加剤を供給し添加する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 塗布液を、塗布液供給釜から送液管を通じて塗布装置に送液し、塗布する塗布方法において、粘度調整剤、マット剤および界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1つの添加剤を、前記送液管中に供給することにより前記塗布液に対して添加することを特徴とする塗布方法。

【請求項2】 前記送液管中にさらに硬膜剤を供給し、添加することを特徴とする請求項1に記載の塗布方法。

【請求項3】 複数の添加剤を予め混合し、前記塗布液の送液管中に供給することを特徴とする請求項1に記載の塗布方法。

【請求項4】 複数の添加剤をそれぞれ前記塗布液の送液管中に別々に供給することを特徴とする請求項1に記載の塗布方法。

【請求項5】 塗布液供給釜と、塗布装置と、前記塗布液供給釜から前記塗布装置に塗布液を供給するための塗布液供給経路を有し、前記塗布液供給経路が複数あることを特徴とする塗布製造装置。

【請求項6】 前記複数の塗布液供給経路が、複数の塗布装置につながっていることを特徴とする請求項5に記載の塗布製造装置。

【請求項7】 前記複数の塗布液供給経路は、前記塗布液供給釜から出る1つの送液管より複数の送液管に分岐することを特徴とする請求項5または6に記載の塗布製造装置。

【請求項8】 前記塗布液供給釜に複数の塗布液供給口が付いており、複数の送液管につながっていることを特徴とする請求項5または6に記載の塗布製造装置。

【請求項9】 請求項5ないし8の少なくとも1項に記載の塗布製造装置を用いて塗膜を塗布することを特徴とする塗布方法。

【請求項10】 前記塗布液供給釜に、硬膜剤、粘度調整剤、マット剤および界面活性剤の中から選ばれる少なくとも一つの添加剤を含有しない塗布液を貯留しており、前記塗布液供給釜より前記塗布液供給経路に塗布液が送出される途中で、前記含有されない添加剤を前記塗布液供給経路に供給して添加することを特徴とする請求項9に記載の塗布方法。

【請求項11】 塗布液供給釜から少なくとも2つの塗布液供給経路を通して、同時重層塗布装置に複数層の塗布液を供給し、支持体上に塗布する方法において、前記少なくとも2つの塗布液供給経路のうちの第1の経路は前期支持体上で最下層となる塗布液を供給し、第2の経路は前記最下層の隣接層となる塗布液を供給し、前記第1の経路中で添加剤を供給し添加することを特徴とする塗布方法。

【請求項12】 前記添加剤の添加により、せん断速度10000(1/sec)のときの前記最下層の塗布液粘度を低下させることを特徴とする請求項11に記載の

塗布方法。

【請求項13】 前記添加剤を添加した最下層の塗布液のせん断速度10000(1/sec)の時の粘度を η_A 、前記最下層の隣接層の塗布液のせん断速度10000(1/sec)の時の粘度を η_B とした時に、 $\eta_B/\eta_A \geq 2$ に調整することを特徴とする請求項12に記載の塗布方法。

【請求項14】 前記添加剤を添加することにより最下層の塗布液の動的表面張力値を40mN/m以下にし、前記重層塗布装置がカーテン塗布装置であることを特徴とする請求項11ないし13のいずれか1項に記載の塗布方法。

【請求項15】 前記添加剤が塗布液の溶媒であることを特徴とする請求項12ないし14のいずれか1項に記載の塗布方法。

【請求項16】 前記溶媒が多価アルコールを含有することを特徴とする請求項15に記載の塗布方法。

【請求項17】 前記支持体の塗布される表面の中心線表面粗さ(Ra)が0.2 μ m以上の場合、前記最下層の塗布液流量が、前記最下層の隣接層の塗布液流量よりも少ないことを特徴とする請求項12ないし16のいずれか1項に記載の塗布方法。

【請求項18】 前記最下層の塗布液流量を Q_A 、前記最下層の隣接層の塗布液の量流を Q_B とした時に、 $Q_B/Q_A \geq 2$ となることを特徴とする請求項17に記載の塗布方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は製造装置および塗布方法に関し、詳しくは塗布液供給釜から塗布液を塗布装置に供給する際の供給経路、または供給経路中で添加剤を添加(インライン添加)する機構に特徴のある塗布製造装置および塗布方法に関する。

【0002】

【従来の技術】複数層からなる塗膜を支持体上に塗布、乾燥して製造する製品においては、多種の素材を混合した塗布液を層の数だけ作製し、これらの塗布液をそれぞれ別の塗布液供給釜から塗布装置の塗布液供給口まで送液して塗布を行う。近年の製品の高機能化に伴い、特に写真感光材料に代表される塗膜は、塗布液の層数を増加させる傾向にある。しかし、この増加させた層というのは、同じまたは似通った塗布液層であることも多い。これら同じまたは似通った複数の塗布液を、別々に作製し、別々の塗布液供給釜に貯留するということは、製造コスト上の問題だけでなく、同じまたは似通った塗布液の組成のバラツキという問題も起こりやすくなる。

【0003】一方、生産効率向上の観点から、塗膜を高速で塗布、乾燥することが求められている。高速で支持体を搬送して、その上に塗布、乾燥しようとする、同じ製造ラインであれば必然的に塗膜の乾燥時間を短くし

なければならない。この乾燥ラインの負荷軽減のために、塗布液を濃縮することが必要となるが、塗布液を濃縮して粘度を高くすると、かえって塗布可能最大速度が小さくなってしまいう問題を生じることがわかっている。これを解決するために特開昭59-100435号や特表平6-503753号では、塗布速度を上げるためだけに、低粘度の塗布液層を支持体と接する最下層として設ける技術が開示されている。

【0004】このように要求される性能を満たすために必要な塗布液層だけでも数が多いのに加え、塗布性能を上げるためだけの層を別に設けるということは、塗布液供給釜を増設しなければならない、製造コストの面で好ましくない。

【0005】また、上記高速塗布のために塗布液を濃縮し粘度を上げた場合、多数の素材や添加物を混合して均一な塗布液を得るためには、粘度が低い場合に比べて攪拌をより念入りに行わなければならない。しかし、容量の大きい塗布液供給釜での混合は素材によっては十分出来ない場合もあり、また、念入りの攪拌を行うと塗布液が発泡してしまい、さらに塗布液の粘度が高いためにその脱泡にも時間がかかるという問題も発生することがわかった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記述べたような、同じまたは類似の塗布層を複数設ける塗布製造装置または塗布方法において、効率的で性能も優れ、製造コストがかからない塗布方法を提供するものである。また、高速塗布可能な高粘度塗布液において、添加剤の均一な分散を可能とし、塗布液の発泡も抑えた塗布液調整方法を提供する。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題は以下の構成によって達成された。

【0008】1. 塗布液を、塗布液供給釜から送液管を通じて塗布装置に送液し、塗布する塗布方法において、粘度調整剤、マット剤および界面活性剤の中から選ばれる少なくとも1つの添加剤を、前記送液管中に供給することにより前記塗布液に対して添加することを特徴とする塗布方法。

【0009】2. 前記送液管中にさらに硬膜剤を供給し、添加することを特徴とする上記1に記載の塗布方法。

【0010】3. 複数の添加剤を予め混合し、前記塗布液の送液管中に供給することを特徴とする上記1に記載の塗布方法。

【0011】4. 複数の添加剤をそれぞれ前記塗布液の送液管中に別々に供給することを特徴とする上記1に記載の塗布方法。

【0012】5. 塗布液供給釜と、塗布装置と、前記塗布液供給釜から前記塗布装置に塗布液を供給するための

塗布液供給経路を有し、前記塗布液供給経路が複数あることを特徴とする塗布製造装置。

【0013】6. 前記複数の塗布液供給経路が、複数の塗布装置につながっていることを特徴とする上記5に記載の塗布製造装置。

【0014】7. 前記複数の塗布液供給経路は、前記塗布液供給釜から出る1つの送液管より複数の送液管に分岐することを特徴とする上記5または6に記載の塗布製造装置。

【0015】8. 前記塗布液供給釜に複数の塗布液供給口が付いており、複数の送液管につながっていることを特徴とする上記5または6に記載の塗布製造装置。

【0016】9. 上記5ないし8の少なくとも1つに記載の塗布製造装置を用いて塗膜を塗布することを特徴とする塗布方法。

【0017】10. 前記塗布液供給釜に、硬膜剤、粘度調整剤、マット剤および界面活性剤の中から選ばれる少なくとも一つの添加剤を含有しない塗布液を貯溜しており、前記塗布液供給釜より前記塗布液供給経路に塗布液が送出される途中で、前記含有されない添加剤を前記塗布液供給経路に供給して添加することを特徴とする上記9に記載の塗布方法。

【0018】11. 塗布液供給釜から少なくとも2つの塗布液供給経路を通して、同時重層塗布装置に複数層の塗布液を供給し、支持体上に塗布する方法において、前記少なくとも2つの塗布液供給経路のうちの第1の経路は前期支持体上で最下層となる塗布液を供給し、第2の経路は前記最下層の隣接層となる塗布液を供給し、前記第1の経路中で添加剤を供給し添加することを特徴とする塗布方法。

【0019】12. 前記添加剤の添加により、せん断速度10000(1/sec)のときの前記最下層の塗布液粘度を低下させることを特徴とする上記11に記載の塗布方法。

【0020】13. 前記添加剤を添加した最下層の塗布液のせん断速度10000(1/sec)の時の粘度を η_A 、前記最下層の隣接層の塗布液のせん断速度10000(1/sec)の時の粘度を η_B とした時に、 $\eta_B/\eta_A \geq 2$ に調整することを特徴とする上記12に記載の塗布方法。

【0021】14. 前記添加剤を添加することにより最下層の塗布液の動的表面張力値を40mN/m以下にし、前記重層塗布装置がカーテン塗布装置であることを特徴とする上記11ないし13のいずれか1つに記載の塗布方法。

【0022】15. 前記添加剤が塗布液の溶媒であることを特徴とする上記12ないし14のいずれか1つに記載の塗布方法。

【0023】16. 前記溶媒が多価アルコールを含有することを特徴とする上記15に記載の塗布方法。

【0024】17. 前期支持体の塗布される表面の中心線表面粗さ(Ra)が0.2 μ m以上の場合、前記最下層の塗布液流量が、前記最下層の隣接層の塗布液流量よりも少ないことを特徴とする上記12ないし16のいずれか1つに記載の塗布方法。

【0025】18. 前記最下層の塗布液流量を Q_A 、前記最下層の隣接層の塗布液の量流を Q_B とした時に、 $Q_B/Q_A \geq 2$ となることを特徴とする上記17に記載の塗布方法。

【0026】以下に本発明を詳細に説明する。

【0027】本発明の塗布液供給釜は、通常よく知られているものであり、塗布液を調整または貯留出来る容器である。この塗布液供給釜にて、複数の素材や添加剤を混合し、塗布液または添加剤を入れる前の塗布液を調整し、貯留することが出来る。

【0028】本発明の塗布液供給経路は、塗布液を塗布液供給釜から塗布装置(コーター)まで通すものであれば特に制限はないが、管状の送液管になっていることが好ましい。

【0029】本発明においては、一つの塗布液供給釜からの塗布液供給経路が複数あることが好ましく、その場合、塗布液供給釜の一つの塗布液供給口からつながった送液管が途中で分岐して複数の送液管に分かれてもよいし、塗布液供給釜に複数の塗布液供給口が設けられ、それぞれに送液管がつながっていてもよい。それぞれの送液管がさらに分岐していてもよい。送液管が途中で分岐する場合の分岐する場所は、塗布液供給釜から塗布装置の間であればどこでも構わない。

【0030】塗布液供給釜から複数の塗布液供給経路が設けられる場合は、それぞれ別の塗布装置に塗布液を供給してもよいし、一つの重層塗布装置に複数の塗布液を供給して、重層塗布を行うようにしてもよい。

【0031】本発明では送液管等、塗布液供給経路の途中で、塗布液(この場合は添加剤を添加する前の母液)に対し添加剤を供給して添加することが好ましい(以下、インライン添加と称する)。塗布液供給経路の途中とは、塗布液供給釜の塗布液供給口から塗布装置の液取り入れ口までの間であればどこでもよい。当然ながら、塗布液組成を一定に保つために、塗布液の流量と、添加剤の流量が制御された送液管配管システムにて行うことが必要である。

【0032】本発明において、インライン添加するのに特に好ましい添加剤は、粘度調整剤、マット剤または界面活性剤である。これら粘度調整剤、マット剤または界面活性剤のインライン添加に加えて、更に硬膜剤をインライン添加することも好ましい。インライン添加については、特開昭51-34713号にて、塗布液供給釜内のハロゲン化銀乳剤塗布液の停滞時間が長くなると、写真性能が劣化する問題を解決するために、添加剤をインライン添加する発明が開示されているが、粘度調整

剤、マット剤または界面活性剤のインライン添加については具体的に記載がなく、とくに粘度調整剤、マット剤または界面活性剤の3種類の添加剤において塗布液の発泡を抑えることが可能であること、塗布液の分散性向上の効果が顕著であることが今回初めて判明したことは驚きであった。

【0033】本発明においては、複数の添加剤をインライン添加することも好ましいが、このような場合、予め複数の添加剤を混合してから、塗布液の流れる送液管に合流させてもよいし、複数の添加剤をそれぞれ別々に塗布液の流れる送液管に合流させてもよい。複数の添加剤を予め混合する場合には、別の添加剤調整釜で複数の添加剤の分散混合を行ってから送液管を通じて塗布液の流れる送液管に合流させてもよいし、各添加剤の流れる複数の送液管を合流させて混合し、さらに塗布液の流れる送液管に合流させてもよい。

【0034】インライン添加を行う場所は、塗布液供給経路のどこでも構わないが、塗布装置の直前で行うことが好ましい。インライン添加を行う地点の下流側には、攪拌混合装置を設けることが好ましく、攪拌混合装置としては一般によく知られているスタチックミキサーが特に好ましい。

【0035】本発明の塗布方法に用いられる塗布液は、ハロゲン化銀写真用ゼラチン水溶液(ハロゲン化銀乳剤)、合成高分子溶液、磁性塗料、揮発性溶媒を含有する溶液など特に制限はないが、特に効果が期待出来るのは、添加物の種類が多く多層同時重層塗布を行うハロゲン化銀乳剤が好ましい。

【0036】ハロゲン化銀乳剤と添加剤およびその調整方法については、詳しくはリサーチ・ディスクロージャー(Research Disclosure)176号、17643、22~31頁(1978年12月)に記載もしくは引用された文献に記載されている。

【0037】ハロゲン化銀乳剤の添加剤の中で、本発明の塗布方法においてインライン添加すると好ましいものとしては、粘度調整剤、マット剤または界面活性剤であり、さらに硬膜剤のインライン添加を併用するとより好ましい。

【0038】粘度調整剤としては、上記リサーチ・ディスクロージャーに開示されているような通常知られているものを用いることが出来るが、特に好ましくは以下のものである。

【0039】
【化1】



10

20

30

【0044】
【化3】

【化3】

【化3】

【化3】

【化3】

【化3】

【化3】

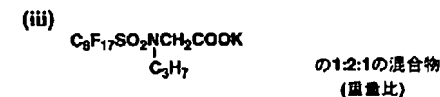
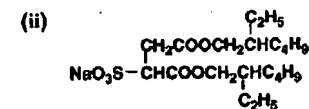
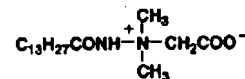
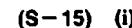
【化3】

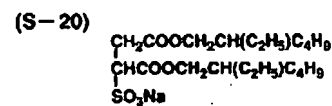
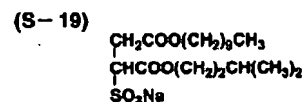
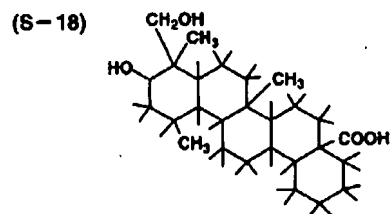
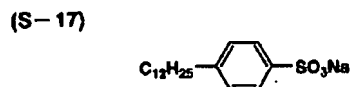
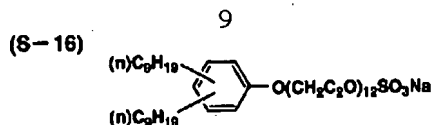
【化3】

【化3】

特開2000-153214

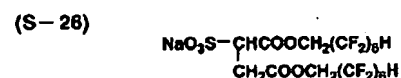
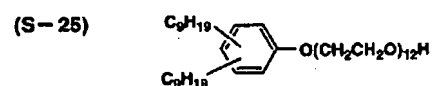
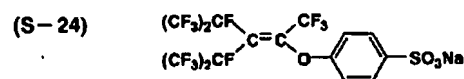
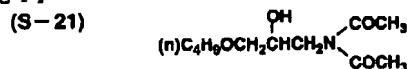
3





【0045】

【化4】



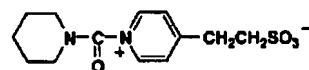
【0046】硬膜剤としては、通常知られているものを用いることができるが、例えばクロム塩（クロム明礬、酢酸クロム等）、アルデヒド類（ホルムアルデヒド、グリオキサール、グルタルアルデヒド等）、N-メチロー

ル化合物（ジメチロール尿素、メチロールジメチルヒダントイン等）、ジオキサン誘導体（2,3-ジヒドロキシジオキサン等）、活性ビニル化合物（1,3,5-トリアクリロイルヘキサヒドロ-s-トリアジン、ビス（ビニルスルホニル）メチルエーテル、N,N'-メチレンビス-〔β-（ビニルスルホニル）プロピオンアミド〕等）、活性ハロゲン化合物（2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジン等）、ムコハロゲン酸類（ムコクロル酸、フェノキシムコクロル酸等）イソオキサゾール類、ジアルデヒド澱粉、2-クロロ-6-ヒドロキシトリアジニル化ゼラチン、イソシアネート類、カルボキシル基活性硬膜剤等を、単独又は組み合わせて用いることができる。特に好ましいものとしては以下のものがある。

【0047】

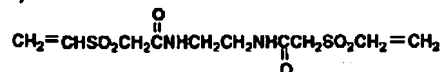
【化5】

(H-1)

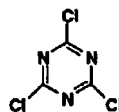


20

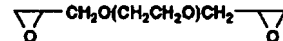
(H-2)



(H-3)



(H-4)



30

【0048】本発明の別の形態は、一つの塗布液供給釜から、少なくとも2つの塗布液供給経路を通して、一つの同時重層塗布装置に複数層塗布のための塗布液を供給し塗布する方法において、塗布を行う支持体と接する最下層となる塗布液に添加剤を添加することである。前記最下層の塗布液に前記添加剤を添加することにより、該最下層に隣接する層に比べて、せん断速度10000 (1/sec) のときの塗布液粘度を低くすることが好ましい。

40

【0049】最下層の塗布液粘度を低くする場合には、最下層の塗布液のせん断速度10000 (1/sec) のときの粘度を η_A 、該最下層に隣接する層のせん断速度10000 (1/sec) のときの塗布液粘度を η_B としたとき、 $\eta_B/\eta_A \geq 2$ となるように添加剤を調整することがさらに好ましい。一方、最下層以外の塗布層の塗布液粘度は、カーテン塗布の場合、低すぎるとヒール現象を発生して塗布不可となるため、せん断速度10000 (1/sec) の時の粘度が、20mPa·sec以上であると好ましい。

【0050】本発明において一つの塗布液供給釜から2

つの塗布液供給経路を通して重層塗布装置に供給し、途中一方の最下層となる塗布液に添加剤を加える塗布方法においては、カーテン塗布が好ましい。このカーテン塗布を行う場合には、塗布する支持体と接する最下層の塗布液の動的表面張力を、添加剤を加えることにより低くすることが好ましい。好ましくは40mN/m以下とすることである。

【0051】動的表面張力 σ の測定は、J. Fluid Mech. (1981)、vol. 1. 112, pp443~458に記載の方法により可能である。

【0052】最下層塗布液にインライン添加する添加剤は、粘度を低下させるまたは動的表面張力を下げるものなら特に制限はないが、界面活性剤や、塗布液の溶媒であることが好ましい。

【0053】界面活性剤については上記本発明に好ましく用いられる添加剤として述べたものと同様である。

【0054】塗布液の溶媒を添加する場合において、ハロゲン化銀乳剤のようなゼラチンを結着剤とする塗布液の溶媒としては、ゼラチンとの水素結合を進行させ、ゼラチンのゲル化を促進する多価アルコールであることが好ましい。低粘度の塗布液は、塗布直後の塗膜が脆弱であるため、塗膜が空気の吹付により波打ったり、ゲル化するまでのレベリング現象により膜厚ムラが発生する不具合が生じるためである。多価アルコールとしては、以下のものが代表的なものである。

【0055】(A-1) エリスリトール

(A-2) ソルビトール

(A-3) マンニトール

(A-4) 2, 3, 3, 4-テトラメチル-2, 4-ペンタジオール

(A-5) 2, 2-ジメチル-1, 3-プロパンジオール

(A-6) 2, 2-ジメチル-1, 3-ペンタンジオール

(A-7) 2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール

(A-8) 2, 5-ヘキサジオール

(A-9) 2, 5-ジメチル-2, 5-ヘキサジオール

(A-10) 1, 6-ヘキサジオール

(A-11) 1, 8-オクタンジオール

(A-12) 1, 9-ノナンジオール

(A-13) 1, 10-デカンジオール

(A-14) 1, 11-ウンデカンジオール

(A-15) 1, 12-ドデカンジオール

(A-16) 1, 13-トリデカンジオール

(A-17) 1, 14-テトラデカンジオール

(A-18) 1, 12-オクタデカンジオール

(A-19) 1, 18-オクタデカンジオール

(A-20) シス-2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-

2, 5-ジオール

(A-21) トランス-2, 5-ジメチル-3-ヘキセン-2, 5-ジオール

(A-22) 2-ブチン-1, 4-ジオール

(A-23) 2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール

(A-24) 2, 4-ヘキサジイソ-1, 6-ジオール

(A-25) 2, 6-オクタジイソ-1, 8-ジオール

(A-26) 2-メチル-2, 3, 4-ブタトリオール

10 (A-27) 2, 3, 4-ヘキサントリオール

(A-28) 2, 4-ジメチル-2, 3, 4-ペンタントリオール

(A-29) 2, 4-ジメチル-2, 3, 4-ヘキサントリオール

(A-30) ペンタンメチルグリセリン

(A-31) 2-メチル-2-オキシメチル-1, 3-プロパンジオール

(A-32) 2-イソプロピル-2-オキシメチル-1, 3-プロパンジオール

20 (A-33) 2, 2-ジヒドロキシメチル-1-ブタノール

(A-34) L-トレイト

(A-35) rac-トレイト

(A-36) ペンタンエリスリトール

(A-37) 1, 2, 3, 4-ペンタンテトロール

(A-38) 2, 3, 4, 5-ヘキサントテトロール

(A-39) 2, 5-ジメチル-2, 3, 4, 5-ヘキサントテトロール

(A-40) 1, 2, 5, 6-ヘキサントテトロール

30 (A-41) 1, 3, 4, 5-ヘキサントテトロール

(A-42) 1, 6-(エリトロ-3, 4)-ヘキサントテトロール

(A-43) 3-ヘキセン-1, 2, 5, 6-テトロール

(A-44) 3-ヘキシン-1, 2, 5, 6-テトロール

(A-45) アドニトール

(A-46) D-アラビトール

(A-47) L-アラビトール

40 (A-48) rac-アラビトール

(A-49) キシリトール

(A-50) ズルシトール

最下層に、該最下層と隣接する層より低い粘度の層を設ける場合、該最下層の塗布液と該最下層と隣接する層の塗布液は塗布液供給釜を共有したものとし、この塗布液供給釜からの塗布液供給経路を複数設け、最下層用の塗布液供給経路に添加剤をインライン添加し、重層塗布装置に供給することで、塗布液供給釜の増設をしなくて済む。また該最下層の塗布液流量は、該最下層の隣接層の塗布液流量より少なくすることが好ましい。該最下層の

塗布液流量を Q_A (cc/cm・sec)、該最下層の隣接層の塗布液流量を Q_B (cc/cm・sec)とした時に $Q_B/Q_A \geq 2$ となるように調整するとさらに好ましい。

【0056】本発明に用いられる塗布装置は、通常知られているスライドホッパーコーター、カーテンコーター、押し出しコーター等特に制限はない。本発明の一つの形態においては、重層コーター、特に重層塗布用のカーテンコーターやスライドホッパー型ビードコーターの場合に本発明の効果がより期待出来る。

【0057】塗布液は塗布装置を用いて支持体上に塗布していくが、支持体は通常用いられるものであれば何でもよく、トリアセチルセルロース (TAC)、ポリエチレンテレフタレート (PET)、ポリエチレンナフタレート (PEN)、アルミニウムや鉄等の金属、紙等が挙げられる。支持体の塗布表面の中心線表面粗さ R_a (JIS B0601) が $0.2\mu\text{m}$ 以上の場合に、本発明の効果が特に奏される。 R_a が $0.2\mu\text{m}$ 以上の場合には、最下層の塗布液流量が、前期最下層の隣接層の塗布液流量よりも少ないことが好ましい。

【0058】塗布速度は、支持体の搬送速度のことであり、 $100\sim 800\text{m/min}$ の高速塗布において本発明の効果はより発揮される。

【0059】

【発明の実施の形態】図1は重層塗布用のカーテンコーターの断面図である。バックアップローラ1によって搬送方向が反転される過程の支持体2に、カーテン塗布を行う。支持体2は図示しない搬送手段によって搬送される。バックアップローラ1は、支持体2に接触するものであっても、接触しないものであってもよい。支持体2に接触しないバックアップローラ1である場合は、ローラ表面に設けられた多数の小孔からエア等の流体を吹き出して、支持体と直接接触せずに支持する、エアバックロールを用いることが出来る。塗布手段3は少なくともスライド面4と、塗布液供給手段の供給口であるスリット5と、エッジガイド6を備えている。塗布液供給手段の供給口は、スライド面4上に設けられたスリット5であり、塗布液は該スリット5から幅手方向において均一に供給され、スライド面4を流下することにより、塗布液の薄膜が形成される。この薄膜はスライド面4を流下し、スライド面4下端部分の両端に設けられた一対のエッジガイド6の間を伝搬して流下し、搬送される支持体に衝突することにより塗布される。スリット5は必要に応じて所定数設けることが可能で、複数のスリット5から塗布液を流下させることにより、薄膜状の塗布液を積層させることが出来る。

【0060】図2は、本発明の塗布液供給経路に、粘度調整剤、マツト剤または界面活性剤の中から選ばれる少なくとも一つの添加剤を供給して添加する実施の形態を説明するための概念図である。図中、7は塗布液供給釜

で、塗布液を攪拌するための攪拌子8を装備している。塗布液供給釜7の下端には塗布液供給口9を有しており、送液管10につながっている。送液管10を通して塗布液供給釜7から塗布液が塗布装置方向に送液される。送液管10の途中で、添加剤供給装置11から供給される添加剤が送液管12を通して、送液管10に供給、添加され、下流にあるスタチックミキサー13で攪拌混合される。さらに下流には流量計14が取り付けられ、図示されない流量制御手段により流量が制御されるようになっている。スタチックミキサー、流量計は以下に説明する図面には特に図示しないが、適宜必要な場所に設けた方が好ましい。スタチックミキサーは塗布液と添加剤を合流させた下流に設けるのが好ましい。流量計は塗布液と添加剤の混合比を一定に保つために、塗布液を送液する送液管と添加剤を送液する送液管が合流する前に設けたり、塗布装置に塗布液を送り込む量を一定に保ち、塗布を均一に行うため、塗布装置に流れ込む直前に塗布液毎に設けるのが好ましい。

【0061】図3は、本発明の複数の添加剤を塗布液供給経路に供給、添加する場合の一形態を表した概念図である。添加剤供給装置11および11'から送出された添加剤は予め混合された状態で送液管12を通り、送液管10と合流して添加されることになる。

【0062】図4は、本発明の複数の添加剤を塗布液供給経路に供給、添加する場合の別の形態を表した概念図である。添加剤供給装置11および11'からはそれぞれ送液管12および12'がつながっており、別々に送液管10に合流するようになっている。

【0063】図5は、本発明の複数の添加剤を塗布液供給経路に供給、添加する場合の別の形態を表した概念図である。塗布液供給釜7からは一つの送液管15がつながっており、途中で2つの送液管16および17に分岐する。

【0064】図6は、本発明の塗布液供給釜からの塗布液供給経路が複数ある場合の別の形態を表した概念図である。2つの送液管16および17が直接塗布液供給釜7につながっているタイプである。

【0065】図5、6では塗布液供給経路が2つの場合のみ表したが、当然2以上の塗布液供給経路であってもよい。好ましくは2～4の塗布液供給経路を有することである。この複数の塗布液供給経路は、1つの重層塗布装置につながっていてもよいし、複数の塗布装置につながっていてもよい。たとえば支持体の両面に同じ塗布層を形成するX線用ハロゲン化銀写真感光材料などにおいては、この形態を使用することにより塗布液供給釜の数を減らすことが出来るだけでなく、両面の塗布液組成を均一に保つ効果が得られる。

【0066】図7は、本発明の一つの塗布液供給釜から少なくとも2つの塗布液供給経路が出ていて、そのうち1つの塗布液供給経路は最下層の塗布液を、もう一つの

塗布液供給経路は最下層の隣接層の塗布液を通し、重層塗布装置に供給する場合において、最下層の塗布液に添加剤を添加する形態を表した概念図である。塗布液供給釜7からは、送液管15を通して塗布液が送出される。送液管15は途中で送液管16（最下層の隣接層用塗布液）および17（最下層用塗布液）に分岐し、重層塗布装置18につながっている。送液管15は途中、添加剤供給手段11から送液管12を通して添加剤が添加されるように配管されている。この添加剤は塗布液の粘度を下げるようなものや、塗膜がゼラチンの場合で濃度が低いような場合にはゲル化を促進し、塗膜を安定化させる多価アルコール等が好ましい。

【0067】図8は、本発明の一つの塗布液供給釜から少なくとも2つの塗布液供給経路が出ていて、それぞれ別の塗布装置につながっている形態を表した概念図である。塗布液供給釜7から送液管15を通して塗布液が送出される。送液管15は途中で送液管16および17に分岐し、それぞれ別の塗布装置19および19'につながっている。送液管17には、途中で添加剤供給手段11から送液管12を通して供給される添加剤が添加されるように配管されている。

【0068】図9は、スライドホッパー型ビード塗布装置の主要部、および、減圧室を断面で示した塗布装置概略図である。図中、20はバックアップローラで、モータ等の駆動源を含む適宜の動力系に接続され、矢印方向に回転されて、支持体21の走行速度を精度よく保つべく機能する。

【0069】図9の形態においては重層塗布ができる構成を有するが、この重層の数は適宜決定できる。23（上層用）および24（下層用）は塗布液を送りだすための塗布液の送液管、25はスライド面（参照記号なし）の直前に設けた、塗布液の供給路であるスリット、26は前記支持体21に近接する前記スライド面の終端部（リップ部）、27は塗布液層、28は前記リップ部に形成されるビードを示す。この種構成は良く知られる所である。22は前記ビードの形状を安定化すべく機能する減圧室である。前記減圧室は特に一体的である必要はない。

【0070】

【実施例】以下に実施例を掲げるが、本発明はこれに限

【0071】（実施例1）下記の上層塗布液と下層塗布液を、2つの塗布液供給釜にてそれぞれ調整し、下記条件にて、図9のスライドホッパー型ビード塗布装置を用いて比較の塗布No. 1を行った。それぞれの塗布液供給釜からは1本の送液管が出ており、塗布装置の上層用塗布液供給口と下層用塗布液供給口にそれぞれ接続した。

【0072】下層塗布液：所定の添加剤、ゼラチンを含むハロゲン化銀乳剤で、35℃において20cPの粘度

を有し、wet膜厚は40μmである。

【0073】表面張力60dyn/cm

上層塗布液：マット剤を含む所定の添加剤、ゼラチン、界面活性剤を含む溶液で、35℃において10cPの粘度を有し、wet膜厚は20μmである。

【0074】表面張力30dyn/cm

支持体：下引きポリエチレンテレフタレートフィルム。

【0075】減圧度：20mmHg

ビードギャップ：100μm

塗布速度：120m/min

上記の要領で塗布した試料の30m²当たりが発生したマット剤凝集体によるスポット故障の数は12個であった。

【0076】次に、上層塗布液供給ラインのみ図2に示したものに變更し、上層塗布液中のマット剤のみ添加剤供給装置11からの添加にした以外は塗布No. 1と同様に、本発明の塗布No. 2を行ったところ、塗布試料30m²当たりのスポット故障はゼロであった。上層用塗布液のマット剤インライン添加により、分散性が顕著に向上したことがわかる。

【0077】（実施例2）図2の塗布液供給ラインを2つ用意し、2つの塗布液供給釜から界面活性剤を除いた上層塗布液と下層塗布液をそれぞれ流下し、2つの添加剤供給装置11からは界面活性剤を供給して、上層塗布液と下層塗布液それぞれにインライン添加する以外は塗布No. 1と同様に、塗布No. 3を行った。

【0078】塗布No. 1では塗布試料30m²当たりの泡筋故障が4だったのに対し、塗布No. 3ではゼロであった。界面活性剤のインライン添加により塗布液の発泡が抑えられ、泡筋故障が改善したことがわかる。

【0079】（実施例3）塗布No. 3の活性剤インライン添加に代えて、粘度調整剤をそれぞれの添加剤供給装置11から供給する以外は同様に、塗布No. 4を行った。

【0080】塗布No. 1では塗布試料30m²あたりの粘度偏在による塗布ムラが製品品質を損なうほどはつきりわかる程度に悪かったのに対し、塗布No. 4ではほとんど塗布ムラはなく、十分な品質の製品を得ることが出来た。粘度調整剤の塗布液へのインライン添加により、均一な分散が可能となったことがわかる。

【0081】（実施例4）

〈条件①〉図1に示すスライドタイプの重層カーテンコートおよび図9に示すスライドタイプのビードコートを下記表1の条件で塗布を行った。塗布液はそれぞれ粘度調整剤を加えることにより、下記表2のように塗布液のせん断粘度を変化させた。尚、第1塗布層が支持体に接する最下層であり、塗布液を供給するスリットの数、塗布層数に応じて増減させた。その他の塗布条件は以下の通り。

【0082】

* * 【表1】

	スライドビード塗布	カーテン塗布
塗布速度 (支持体搬送方向)	180m/min	400m/min
支持体 (Ra)	ポリエチレンテレフタレート フィルム(0.06 μ m)	ポリエチレン被覆紙 (0.15 μ m)
カーテン高さ	—	10cm

【0083】

※ ※ 【表2】

	流量 (cc/cm.sec)				バインダー 濃度(%)	塗布液粘度 (mPa.sec) せん断速度 10000sec ⁻¹
	スライドビード 塗布	カーテン塗布				
第1層塗布液	0.4	0.9	青感光性層	スリット1	12	32
第2層塗布液	0.2	0.4	中間層	スリット2	12	32
第3層塗布液	0.3	0.7	緑感光性層	スリット3	15	75
第4層塗布液	0.3	0.7	中間層	スリット4	13	45
第5層塗布液	0.4	0.8	赤感光性層	スリット5	12	32
第6層塗布液	0.1	0.2	中間層	スリット6	13	45
第7層塗布液	0.1	0.3	保護層	スリット7	8	10
平均粘度	—	—	—	—	—	41

【0084】表2の条件のままでは、スライドビード塗布であると、ビードと呼ばれる塗布液の支持体接液部分が破壊し、塗布不可能であった。また、カーテン塗布方法ではカーテン幕のエッジガイドとの接液部において、空気同伴を伴うヒール現象を発生してしまい塗布出来なかった。

【0085】〈条件②〉塗布液調整釜からコートまでの★

20★送液途中で、第1塗布液を2つに分岐し、一方に温水を加えて、支持体上に最下層の第1層となるようにし、もう一つの塗布液を第2層として、比較1の第2～7層を第3～8層として、あとは上記条件①と同様に塗布を行った。

【0086】

【表3】

	流量 (cc/cm.sec)				バインダー 濃度(%)	塗布液粘度 (mPa.sec) せん断速度 10000sec ⁻¹
	スライドビード 塗布	カーテン塗布				
第1層塗布液	0.2	0.4	青感光性層	スリット1	3	3
第2層塗布液	0.4	0.8	青感光性層	スリット2	12	32
第3層塗布液	0.2	0.4	中間層	スリット3	12	32
第4層塗布液	0.3	0.7	緑感光性層	スリット4	15	75
第5層塗布液	0.3	0.7	中間層	スリット5	13	45
第6層塗布液	0.4	0.8	赤感光性層	スリット6	12	32
第7層塗布液	0.1	0.2	中間層	スリット7	13	45
第8層塗布液	0.1	0.3	保護層	スリット8	8	10
平均粘度	—	—	—	—	—	38

【0087】表3の条件ではスライドビード塗布、カーテン塗布方法ともに塗布が可能となり、塗布故障の発生なく製品として満足出来る品質がえられた。

【0088】また、第1層塗布液のせん断速度10000sec⁻¹の時の粘度 η_A と第2層塗布液のせん断速度10000sec⁻¹の時の粘度 η_B を同様に下記表4のように変化させて塗布を行ったところ、 $\eta_B/\eta_A \geq 2$ の場合に特に塗布性が向上することがわかった。

【0089】

【表4】

第1層粘度 (せん断速度 10000sec ⁻¹)	η_B/η_A	最大塗布速度 (m/min)	速度増加率
32mPa.sec	—	170	—
25	1.3	180	106%
20	1.6	200	118%
15	2.1	290	171%
3	10.7	440	260%

【0090】〈条件③〉条件①の第1層の下に最下層となるように、3%ゼラチン水溶液の層を設け(条件③第1層とする)、条件①の第1～7層を条件③の第2～8層として表5の条件でカーテン塗布を行った。

50 【0091】

【表5】

	流量 (cc/cm.sec)			ハインダー 濃度 (%)	塗布液粘度 (mPa.sec) せん断速度 10000sec ⁻¹
第1層塗布液	0.4	ゼラチン水溶液	スリット1	3	3
第2層塗布液	0.9	青感光性層	スリット2	12	32
第3層塗布液	0.4	中間層	スリット3	13	32
第4層塗布液	0.7	緑感光性層	スリット4	15	75
第5層塗布液	0.7	中間層	スリット5	13	45
第6層塗布液	0.8	赤感光性層	スリット6	12	32
第7層塗布液	0.2	中間層	スリット7	13	45
第8層塗布液	0.3	保護層	スリット8	8	10
平均粘度	-	-	-	-	38

【0092】塗布は可能であったが、第1層と第2層の間が乱れたと推測される塗布ムラが確認されたため、製品として使用することが出来なかった。最下層にただ隣接層より粘度の低い層を設けても、一つの塗布液供給釜から分岐した塗布液でなく、組成が異なる塗布液である場合には、塗布ムラが出来てしまうことがわかる。

【0093】〈条件④〉条件②において、塗布液流量を 20 表6のように変化させ（第1層流量>第2層流量）支持*

* 体の表面粗度が大きい ($R_a = 0.3 \mu m$) ポリエチレン被覆紙に代えて同様にカーテン塗布を行ったところ、膜厚ムラ起因と予想される細かいピッチの塗布ムラが確認された。製品品質としてはかろうじて合格であるが、ボーダーラインすれすれのものであった。

【0094】

【表6】

	流量 (cc/cm.sec)			ハインダー 濃度 (%)	塗布液粘度 (mPa.sec) せん断速度 10000sec ⁻¹
第1層塗布液	0.8	青感光性層	スリット1	3	3
第2層塗布液	0.7	青感光性層	スリット2	12	32
第3層塗布液	0.4	中間層	スリット3	13	32
第4層塗布液	0.7	緑感光性層	スリット4	15	75
第5層塗布液	0.7	中間層	スリット5	13	45
第6層塗布液	0.8	赤感光性層	スリット6	12	32
第7層塗布液	0.2	中間層	スリット7	13	45
第8層塗布液	0.3	保護層	スリット8	8	10
平均粘度	-	-	-	-	38

【0095】〈条件⑤〉条件④と同様に支持体の表面粗度は $R_a = 0.3 \mu m$ の表面粗度が大きいものとし、塗布流量は条件②に戻して（第1層流量<第2層流量）カーテン塗布を行ったところ、全く問題なく塗布が可能であった。このことから、支持体の表面粗度 R_a が $0.2 \mu m$ の場合には、第1層の塗布液流量 Q_A を、第2層の塗布液流量 Q_B よりも少なくすることが好ましいことがわかる。さらに $Q_B/Q_A \geq 2$ の場合に特に塗布性が向上することがわかった。

【0096】〈条件⑥〉添加剤として、ゼラチンと水素結合を進行させるような多価アルコールであるエリスリトールを、ゼラチン料の10wt%となるように、第1層に添加して、それ以外は条件②と同様にしてカーテン塗布を行った。

【0097】条件②よりさらに膜厚ムラの発生が微弱となり、製品品質が向上した。すなわち、塗布性を向上させながら、製品品質の向上も達成することが出来た。 ※50

※【0098】添加する多価アルコールは、ゼラチンとの水素結合を促進するものであればエリスリトールに限らず何でもよい。また、塗布液のゼラチン量に対して多価アルコールの量が5~30wt%であると、塗膜性能が変化せず好ましい。

【0099】〈条件⑦〉第1層の動的表面張力が下記表7となるようにする以外は、条件②と同様にしてカーテン塗布を行った。なお、第2層の動的表面張力は50mN/mであった。第1層の動的表面張力が40mN/m以下であるとより良好な塗布が行えることがわかった。

【0100】

【表7】

第1動的表面張力値 (mN/m)	結 果
50	現像品にわずかにM9が発生
40	カーテン膜形成及び塗布良好
30	カーテン膜形成及び塗布良好

【0101】動的表面張力を調整するには、界面活性剤を塗布液に添加することが有効であるが、大量に添加すると、現像処理の際に自動現像機のローラ汚染を引き起こす可能性がある。よって、他層に比べて第1層の塗布液流量を少なくし、第1層のみに界面活性剤を添加するようにすれば、塗布に好ましい物性（動的表面張力）は確保しながら、現像時のローラ汚染の問題もなく、好ましいことがわかった。

【0102】

【発明の効果】同じまたは類似の塗布層を複数設ける塗布製造装置または塗布方法において、効率的で性能も優れ、製造コストがかからない塗布方法を提供するものである。また、高速塗布可能な高粘度塗布液において、添加剤の均一な分散を可能とし、塗布液の発泡も抑えた塗布液調整方法を提供することが出来た。

【図面の簡単な説明】

【図1】重層塗布用のカーテンコーターの断面図である。

【図2】本発明の塗布液供給経路に、粘度調整剤、マトリ剤または界面活性剤の中から選ばれる少なくとも一つの添加剤を供給して添加する実施の形態を説明するための概念図である。

【図3】本発明の複数の添加剤を塗布液供給経路に供給、添加する場合の一形態を表した概念図である。

【図4】本発明の複数の添加剤を塗布液供給経路に供給、添加する場合の一形態を表した概念図である。

【図5】本発明の複数の添加剤を塗布液供給経路に供給、添加する場合の一形態を表した概念図である。

【図6】本発明の塗布液供給釜からの塗布液供給経路が複数ある場合の一形態を表した概念図である。

【図7】本発明の一つの塗布液供給釜から少なくとも2つの塗布液供給経路が出ていて、そのうち1つの塗布液

供給経路は最下層の塗布液を、もう一つの塗布液供給経路は最下層の隣接層の塗布液を通し、重層塗布装置に供給する場合において、最下層の塗布液に添加剤を添加する形態を表した概念図である。

【図8】本発明の一つの塗布液供給釜から少なくとも2つの塗布液供給経路が出ていて、それぞれ別の塗布装置につながっている形態を表した概念図である。

【図9】スライドホッパー型ビード塗布装置主要部および減圧室の断面で示した塗布装置概略図である。

【符号の説明】

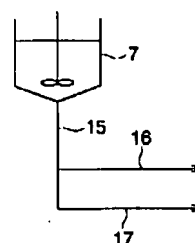
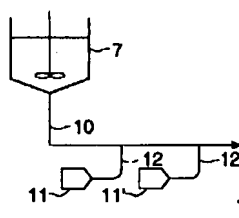
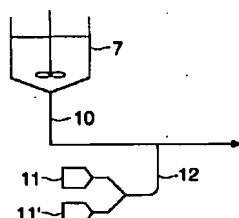
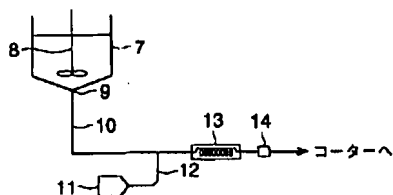
- 1 バックアップローラ
- 2 支持体
- 3 塗布手段
- 4 スライド面
- 5 スリット
- 6 エッジガイド
- 7 塗布液供給釜
- 8 攪拌子
- 9 塗布液供給口
- 10 送液管
- 11 添加剤供給装置
- 12 送液管
- 13 スタチックミキサー
- 14 流量計
- 15 送液管
- 16 送液管
- 17 送液管
- 18 重層塗布装置
- 19 塗布装置
- 20 バックアップローラ
- 21 支持体
- 22 減圧室
- 23 送液管
- 24 送液管
- 25 スリット
- 26 リップ部
- 27 塗布液層
- 28 ビード

【図2】

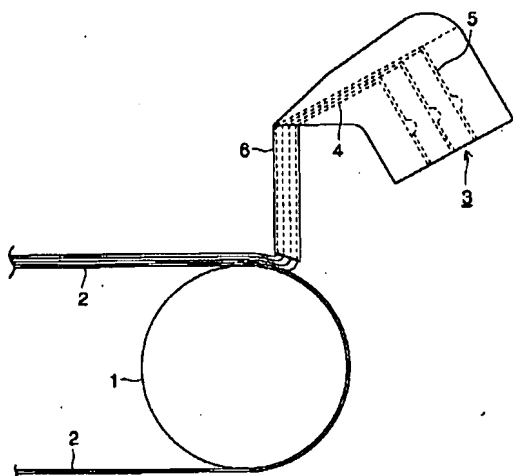
【図3】

【図4】

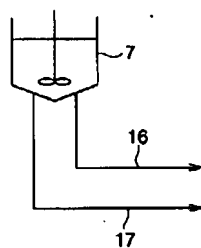
【図5】



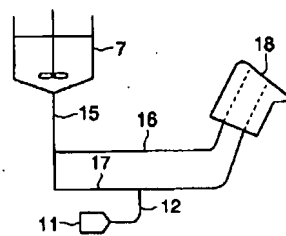
【図1】



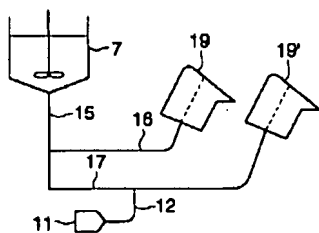
【図6】



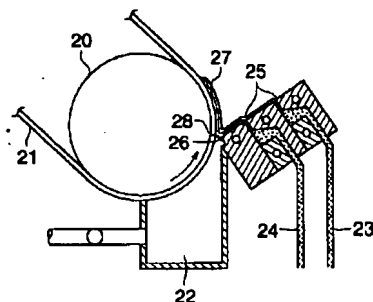
【図7】



【図8】



【図9】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
)

G03C 1/74

識別記号

F I

テーマコード(参考)

G03C 1/74